

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 29 JUL 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 28 120.3

Anmeldetag:

24. Juni 2002

Anmelder/Inhaber:

Mnemoscience GmbH, Aachen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Haarbehandlung mit
Formgedächtnispolymeren

IPC:

A 61 K, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

1018

Verfahren zur Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymeren

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Formgedächtnispolymeren.

Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen temporärer und dauerhafter, permanenter Haarverformung unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die Formgebung und Erstellung der Frisur, verbessern als Haarspray den Stand einer erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen, Wind, hohe Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit Wasser rasch wieder verloren gehen. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer Disulfidbindungen fixiert. Nachteilig ist, dass durch die erforderliche chemische Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.

Aus der JP 04-41416 sind Haarkosmetika bekannt, welche bestimmte lineare Polyurethane mit einer einzigen Glasübergangstemperatur T_g von 40-90°C enthalten. Das beschriebene Verfahren zur

Haarbehandlung entspricht einer Behandlung mit einem typischen Thermoplasten. Nach Auftragen der Zusammensetzung wird oberhalb von T_g die Frisurenform erstellt und durch Abkühlen unter T_g fixiert. Bei erneutem Erwärmen oberhalb T_g erweicht das Polymer und eine neue Frisur kann erstellt werden. Ein Verfahren für eine abrufbare, reversible Haarumformung wird nicht beschrieben. Die Eigenschaften der linearen Polyurethane sind für eine Anwendung zur abrufbaren Haarumformung unzureichend.

- 10 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren und die hierfür erforderlichen Produkte für eine abrufbare, insbesondere für eine wiederholt abrufbare Haarverformung mit hohem Wiederherstellungsgrad einer programmierten Frisurenform zur Verfügung zu stellen. Eine weitere
- 15 Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Haarumformung ohne schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, temporäre Umformungen mehrfach in
- 20 einfacher Weise rückgängig zu machen und mit hoher Genauigkeit zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, in einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit auf äußere Einflüsse zurückzuführende
- 25 Deformationen einer Frisur rückgängig zu machen und zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren.

30 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine Zusammensetzung, welche mindestens ein Formgedächtnispolymer enthält, auf das Haar aufgebracht wird, wobei das Formgedächtnispolymer mindestens zwei Übergangstemperaturen T_{trans} und T'_{trans} aufweist und

- a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur T'_{trans} , die oberhalb Raumtemperatur, vorzugsweise mehr als 10°C oberhalb Raumtemperatur liegt, und
- 5 b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans} , vorzugsweise um mindestens 10°C unterhalb von T'_{trans} liegt, aufweist,
- 10 - vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch physikalische Vernetzung der Formgedächtnispolymere fixiert wird.

Die Formgebung der Haare erfolgt zweckmäßigerweise unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens T'_{trans} und die Haarform wird

15 durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert. Raumtemperatur bedeutet in der Regel Umgebungstemperatur, vorzugsweise mindestens 20°C , bei wärmerem Klima vorzugsweise mindestens 25°C . Das Aufbringen der Zusammensetzung auf das Haar kann auf verschiedene Weisen erfolgen, z.B. direkt durch

20 Versprühen oder indirekt durch Aufbringen zunächst auf die Hand oder auf ein geeignetes Hilfsmittel wie z .B. Kamm, Bürste etc. und anschließendem Verteilen im bzw. auf dem Haar. Die Konsistenz der Zusammensetzung kann beispielsweise diejenige sein einer Lösung, Dispersion, Lotion, verdickten Lotion, Gel, Schaum, einer

25 halbfesten Masse, cremeartig oder wachsartig.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das

30 oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen T'_{trans} und T_{trans} erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird

5 eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird. Die permanente Form bildet sich dabei spontan und selbsttätig zurück. Unter Kaltverformung einer Frisur ist eine Frisurenänderung bei Umgebungstemperatur, ohne Zuführung von

10 zusätzlicher Wärme durch einen Haartrockner oder ähnliche Geräte zu verstehen. Die Verformung kann dabei mechanisch verursacht sein, z.B. durch bloßes Aushängen der Locken unter Schwerkrafteinwirkung, durch Kämmen oder Bürsten der Haare, durch Wind oder Feuchtigkeit, durch mechanische Einflüsse während des

15 Schlafens oder Liegens etc..

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor nach dem oben genannten Verfahren programmierten permanenten Frisurenform in eine andere, neue permanente Form.

20 Hierzu wird die ursprüngliche Frisur auf eine Temperatur oberhalb T'_{trans} erwärmt und das Haar in eine neue Form gebracht. Anschließend wird die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert.

25 Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen läßt, in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere

30 Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und

Rückverwandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhandenen Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%. Er kann aber auch 90% und mehr betragen. Der Grad der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente.

Vernetzbare Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, bei denen das Fixieren der aufgeprägten permanenten Form durch Vernetzung aufgrund von physikalischen Wechselwirkungen erfolgt. Eine Vernetzung durch physikalische Wechselwirkungen kann dadurch erfolgen, dass sich bestimmte Segmente der Polymerketten zu kristallinen Bereichen zusammenlagern. Bei den physikalischen Wechselwirkungen kann es sich um charge transfer Komplexe, um Wasserstoffbrückenbindungen, um dipolare oder hydrophobe Wechselwirkungen, um van der Waals-Wechselwirkungen oder um ionische Wechselwirkungen von Polyelektrolytsegmenten handeln. Die Wechselwirkungen können zwischen verschiedenen Segmenten innerhalb eines Polymerstranges (intramolekular) und/oder zwischen verschiedenen Polymersträngen (intermolekular) erfolgen. Die Ausbildung der Wechselwirkungen kann beispielsweise durch Abkühlen (insbesondere im Falle von Kristallisationen) und/oder durch Trocknen, d.h. durch Entfernen von Lösungsmitteln ausgelöst werden.

Erfindungsgemäß geeignete Formgedächtnispolymere weisen mindestens zwei Übergangstemperaturen T_{trans} und T'_{trans} auf. Bei beiden Übergangstemperaturen kann es sich z.B. um Schmelztemperaturen T_m

oder um Glasübergangstemperaturen T_g handeln. Oberhalb von T_{trans} weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von T_{trans} . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Die untere Übergangstemperatur T_{trans} ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur (20°C), insbesondere mindestens 30°C , besonders bevorzugt mindestens 35°C oder mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt. T_{trans} liegt vorzugsweise soweit oberhalb von gewöhnlich zu erwartenden Umgebungstemperaturen, dass bei Umgebungstemperatur keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der temporären Frisurenform auftritt. Geeignete Bereiche für T_{trans} sind z.B. von 25 bis 100°C , von 30 bis 75°C , von 35 bis 70°C oder von 40 bis 60°C . Die obere Übergangstemperatur T'_{trans} liegt über T_{trans} und ist diejenige Temperatur, oberhalb der die Aufprägung der permanenten Form oder die Umprägung einer permanenten Form in eine neue permanente Form erfolgt und durch deren Unterschreiten die permanente Form fixiert wird. T'_{trans} liegt vorzugsweise soweit oberhalb von T_{trans} , dass bei Erwärmung der Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} zur Wiederherstellung der permanenten Frisurenform oder zur Neuerstellung einer temporären Frisurenform unter Beibehaltung der permanenten Frisurenform keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der permanenten Frisurenform auftritt. Vorzugsweise liegt T'_{trans} mindestens 10°C , besonders bevorzugt mindestens 20°C oder mindestens 30°C oberhalb T_{trans} . Die Differenz zwischen T'_{trans} und T_{trans} kann beispielsweise von 10 bis 80°C , von 20 bis 70°C oder von 30 bis 60°C betragen. Geeignete Bereiche für T'_{trans} sind z.B. von 40 bis 150°C , von 50 bis 100°C oder von 70 bis 95°C .

Frisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch in einer permanenten Form fixierte Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen. Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisur nach einer Deformation wieder zu vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80% zurückbildet, bezogen auf die Form, die nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der Wiederherstellung kann beispielsweise durch Längenmessung einer Haarlocke oder einer Haarsträhne erfolgen.

Geeignete physikalisch vernetzte Formgedächtnispolymere sind Polymere, welche aus mindestens einem harten Segment und mindestens einem weichen Segment bestehen. Das harte Segment weist physikalische Vernetzungen auf und hat eine Übergangstemperatur T'_{trans} , die oberhalb Raumtemperatur, vorzugsweise mehr als 10°C oberhalb 20°C liegt. Das weiche Segment hat eine Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans} , vorzugsweise um mindestens 10°C unterhalb von T'_{trans} liegt. Die Polymersegmente sind vorzugsweise Oligomere, insbesondere lineare Kettenmoleküle mit einem Molekulargewicht von beispielsweise 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis 15000. Es kann sich um lineare Di-, Tri-, Tetra- oder Multiblockcopolymere, um verzweigte, dendritische oder gepfropfte Copolymere handeln. Vorzugsweise handelt es sich nicht um lineare Polyetherurethane, die Bis(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon enthalten. Das Molekulargewicht der Polymere kann beispielsweise von 30000 bis 1000000, vorzugsweise von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis 400000 betragen. Geeignete physikalisch vernetzte Formgedächtnispolymere sind in der WO 99/42147 beschrieben und werden dort als thermoplastische Polymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147 beschriebenen thermoplastischen Polymere sowie die dort

beschriebenen Herstellungsmethoden sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Sie weisen einen Kristallinitätsgrad von vorzugsweise 3 bis 80%, besonders bevorzugt von 3 bis 60% auf. Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln.

10

Geeignete natürliche Polymersegmente sind Proteine wie Zein, modifiziertes Zein, Casein, Gelatin, Gluten, Serum albumin oder Collagen, sowie Polysaccharide wie Alginat, Cellulosen, Dextran, Pullulan oder Polyhyaluronsäure sowie Chitin, Poly(3-hydroxyalkanoat), insbesondere Poly(β -hydroxybutyrat), Poly(3-hydroxyoctanoat) oder Poly(3-hydroxyfettsäuren). Geeignet sind auch Derivate natürlicher Polymersegmente, z.B. alkylierte, hydroxyalkylierte, hydroxylierte oder oxidierte Modifikationen. Synthetisch modifizierte natürliche Polymere sind z.B.

15

20

Cellulosederivate wie Alkylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen, Celluloseether, Celluloseester, Nitrocellulosen, Chitosan oder Chitosanderivate, die z.B. durch N- oder/und O-Alkyl- oder Hydroxyalkylsubstitution erhalten werden. Beispiele sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatphthalat, Carboxymethylcellulose, Cellulosetriacetat oder Cellulosesulfate Natriumsalz. Diese werden nachfolgend zusammenfassend als "Cellulosen" bezeichnet.

25

30

Geeignete synthetische Polymerblöcke sind Polyphosphazene, Poly(vinyl alcohole), Polyamide, Polyesteramide, Polyaminosäuren, Polyanhydride, Polycarbonate, Poly(lactid-co-glycolide), Polyacrylate, Polyalkylene, Polyacrylamide, Polyalkylenglycole,

Polyalkylenoxide, Polyalkylenterephthalate, Polyorthoester, Polyvinylether, Polyvinylester, Polyvinylhalogenide, Polyvinylpyrrolidon, Polyester, Polylactide, Polyglycolide, Polysiloxane, Polyurethane sowie deren Copolymere. Beispiele

- 5 geeigneter Polyacrylate sind Poly(methylmethacrylat), Poly(ethylmethacrylat), Poly(butylmethacrylat), Poly(isobutylmethacrylat), Poly(hexylmethacrylat), Poly(isodecylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat), Poly(phenylmethacrylat), Poly(methylacrylat),
- 10 Poly(isopropylacrylat), Poly(isobutylacrylat) oder Poly(octadecylacrylat). Geeignete synthetische, leicht biologisch abbaubare Polymersegmente sind Polyhydroxysäuren wie Polylactide, Polyglycolide und deren Copolymere, Poly(ethylenterephthalat); Poly(hydroxybutansäure); Poly(hydroxyvaleriansäure); Poly[lactid-
- 15 co-(ϵ -caprolacton)]; Poly[glycolid-co-(ϵ -caprolacton)]; Polycarbonate, Poly(aminosäuren); Poly(hydroxyalkanoate); Polyanhydride; Polyorthoester sowie deren Mischungen und Copolymere. Beispiele schlechter biologisch abbaubarer Polymersegmente sind Poly(methacrylsäure), Poly(acrylsäure),
- 20 Polyamide, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylphenol sowie deren Mischungen und Copolymere.

- 25 Geeignete Formgedächtnispolymere sind insbesondere Multiblock-Copolymere, welche mindestens eine erste Art von Blöcken und mindestens eine davon verschiedene zweite Art von Blöcken aufweisen, wobei die Blöcke bewirken, dass das Multiblock-Copolymer zwei verschiedene Übergangstemperaturen aufweist. Geeignete Multiblock-Copolymere sind insbesondere solche, die
- 30 hergestellt sind aus mindestens zwei verschiedenen Macrodiolen und mindestens einem Diisocyanat. Macrodirole sind Oligomere oder Polymere mit mindestens zwei freien Hydroxygruppen. Oligomere bestehen in der Regel aus mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei, insbesondere 4 bis 20, 5 bis 15 oder 6 bis 10 Monomeren. Die

Macrodirole können die allgemeine Formel HO-A-OH aufweisen, wobei A eine divalente, oligomere oder polymere Gruppe bedeutet, vorzugsweise Polyester oder Oligoester. Das Diisocyanat kann die allgemeine Formel OCN-B-NCO aufweisen, wobei B für eine divalente organische Gruppe steht, vorzugsweise für eine Alkylen- oder Arylengruppe, die mit weiteren Substituenten substituiert sein kann. Die Alkylengruppe kann linear, verzweigt oder cyclisch sein und hat vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome, besonders bevorzugt 2 bis 20 oder 5 bis 15 C-Atome.

Besonders bevorzugte Formgedächtnispolymere sind die in der WO 99/42147 beschriebenen Copolyesterurethane, insbesondere den Reaktionsprodukten aus (a) zwei verschiedenen Macrodiolen, ausgewählt aus α,ω -Dihydroxy-polyestern, α,ω -Dihydroxy-oligoestern, α,ω -Dihydroxy-polylactonen und α,ω -Dihydroxy-oligolactonen und (b) mindestens einem Diisocyanat, bevorzugt Trimethylhexan-1,6-diisocyanat. Besonders bevorzugt sind Makrodirole aus Poly(para-dioxanon) (PDX), Poly(pentadecalacton) (PDL), Poly(ϵ -caprolacton) (PCL), Poly(L-lactid-co-glycolid) (PLGA). Die Molmassen der Makrodirole liegen bevorzugt im Bereich von 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis 15000. Die Molmassen der resultierenden Multiblock-Copolymere betragen bevorzugt M_w = von 30000 bis 1000000, besonders bevorzugt von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis 400000 g/mol, bestimmbar durch GPC. Die Polydispersitäten liegen vorzugsweise im Bereich von 1,7 - 2,0.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung enthalten mindestens eines der oben genannten vernetzbaren Formgedächtnispolymere in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem geeigneten Medium. Die Zusammensetzung kann u.a. als Lösung, Dispersion, Emulsion, Suspension oder Latex vorliegen. Das

flüssige, gelförmige, halbfeste oder feste Medium ist dabei im wesentlichen kosmetisch akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt vorzugsweise als
5 wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösung oder Dispersion vor. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische lineare oder verzweigte C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit einem dieser Alkohole. Es können jedoch auch andere organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei
10 insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan und cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan zu nennen sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesondere Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer Polydimethylsiloxane
15 (Dimethicone oder Cyclomethicone). Weitere Lösungsmittel sind Aceton, Tetrahydrofuran, Chloroform etc. Die Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 10 bis 97 Gew.%, von 20 bis 95 Gew.% oder von 40 bis 90 Gew.% vor.

20

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder haarfärbenden Wirkstoffes enthalten.

5

Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren. Das filmbildende und haarfestigende Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen, anionischen oder amphoteren Charakter haben. Ein derartiger
30 Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.% enthalten sein kann, kann auch aus einem Gemisch von mehreren Polymerern bestehen und durch den Zusatz von weiteren Polymeren mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften

modifiziert werden. Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 5%-iger wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen

5 Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere

10 des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen,

15 filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen Crotonsäure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsäure, Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel

20 ebenfalls eingesetzt werden. Bewährt haben sich niedermolekulares Chitosan mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol oder hochmolekulares Chitosan, organolösliche Derivate des Chitosans, Gemische aus Oligo-, Mono- und Disacchariden, chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie

25 Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form. Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden.

Geeignet sind z.B. Copolymere aus Octylacrylamid, t-

30 Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern. Unter den kationischen Polymeren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -

methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethacrylat Copolymere zu nennen. Weitere kationische Polymere sind beispielsweise das Copolymerisat des Vinylpyrrolidons mit Vinylimidazoliummethochlorid, das

5 Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethyl-aminoethylmethacrylat und Vinylcarprolactam, das quaternierte Ammoniumsalz, hergestellt aus Hydroxyethylcellulose und einem mit Trimethylammonium substituierten Epoxid, das Vinylpyrro-

10 lidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer und diquaternäre Polydimethylsiloxane.

Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür sind

15 beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol geeignet. Auch Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum und Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind

20 geeignet.

Ein erfindungsgemäßes kosmetisches Mittel kann in verschiedenen Applikationsformen Anwendung finden, wie beispielsweise in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines

5 Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Nonaerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Nonaerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines

30 Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe

wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie N_2 , N_2O und CO_2 sowie Gemische der vorstehend genannten Treibmittel geeignet.

5

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

10

15

20

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein Aerosolschaumkopf verwendet werden.

25

30

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine gelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%. Die Viskosität des Gels beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm²/s, besonders bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm²/s bei 25°C, gemessen als dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS, Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s⁻¹.

- 10 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarwachses vorliegt, so enthält es zusätzlich wasserunlösliche Fett- oder Wachsstoffe oder Stoffe, die der Zusammensetzung eine wachsähnliche Konsistenz verleihen, in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%. Geeignete wasserunlösliche Stoffe sind beispielsweise Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 7, Silikonöle, Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole, Wachssäuren, Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie Bienenwachs, Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol.

- 25 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und Isopropanol verwendet werden.

30 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in

einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in üblicher Weise aufgebaut.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel in der Lage, gleizeitig sowohl die Aufprägung einer abrufbaren Frisur als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als

10

Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehende Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln.

15

Die Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe,

20

kationische oder anionische Farbstoffe. Geeignet sind:
Nitrofarbstoffe (blau):

25

1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-

30

dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-(2-Aminoethylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-2-nitro-1-phenylamino-benzol.

5 Nitrofarbstoffe (rot):

1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol (CI76070), 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-

10 Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-((2-Hydroxyethyl)methylamino)-1-(methylamino)-2-nitrobenzol, 1-Amino-

4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(methylamino)-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)-

15 amino)-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 4-[(2-Nitrophenyl)amino]phenol (HC Orange No. 1), 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-

nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-

20 dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-

nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol,

25 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 6-Amino-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-

Amino-6-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridin, 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino)-2-

30 nitropyridin, 6-(Ethylamino)-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14).

Nitrofarbstoffe (gelb):

- 1,2-Diamino-4-nitrobenzol (CI76020), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-5-nitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No. 9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 1-Amino-4-((2-aminoethyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15) 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-4-methyl-1-nitrobenzol, 4-Chlor-3-((2-hydroxyethyl)amino)-1-nitrobenzol.

Chinonfarbstoffe:

- 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI61545, Disperse Blue 23), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Amino-4-hydroxy-9,10-anthrachinon (CI60710, Disperse Red 15), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulphophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 7-Beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarbonsäure (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No.

- 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (CI61100, Disperse Violet No. 1), 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon (CI61105, Disperse Violet No. 4, Solvent Violet No. 12), 2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon, N-(6-((3-Chlor-4-(methylamino)phenyl)imino)-4-methyl-3-oxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)harnstoff (HC Red No. 9), 2-((4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)amino)-5-((2-hydroxyethyl)amino)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (HC Green No. 1), 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75500, Natural Brown No. 7), 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75480, Natural Orange No. 6), 1,2-Dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (CI73000), 4-((5-((2-Hydroxyethyl)amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)imino)-4,5-dihydro-5-((2-hydroxyethyl)imino)-1-methyl-1H-Pyrazol-sulfat (1:1), hydrat (1:1).

Basische Farbstoffe:

- 20 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), Di(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)naphthalin-1-yl)-carbenium-chlorid (CI42563; Basic Blue No. 8), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015 Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42520; Basic

- Violet No. 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäurechlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbeniumchlorid (CI42510 Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 3-[(4-Amino-2,5-dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethylbenzolaniniumchlorid (CI112605, Basic Orange No. 69), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid, 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Di[4-(dimethylamino)phenyl]iminomethanhydrochlorid (CI41000; Basic Yellow No. 2), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), Di(4-(dimethylamino)phenyl)-phenylmethanol (CI42000; Basic Green No. 4), 1-(2-Morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthrachinon-methylsulfat, 1-[(3-(Dimethyl-propylaminium)propyl)amino]-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon-chlorid.
- 30 Neutrale Azofarbstoffe:
- 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (Disperse Black No. 9), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 2-((4-

(Acetylamino)phenyl)azo)-4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3).

Saure Farbstoffe:

- 5 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6),
2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure)
- 10 (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on
(CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 4-((4-Amino-3-sulfophenyl)azo)benzolsulfonsäure-dinatriumsalz (CI13015, Acid
- 15 Yellow No. 9), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure Mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-
- 20 benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 4-Hydroxy-3-[(2-methoxyphenyl)azo]-1-naphthalinsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14710; Acid
- 5 Red No. 4), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-
- 30 1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid

- Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380 Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), 2-Hydroxy-3-((2-hydroxynaphth-1-yl)azo)-5-nitrobenzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI15685; Acid Red No. 184), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz Betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz Mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 1-Amino-4-(phenylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure (CI62055; Acid Blue No. 25), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid

- Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure Dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1), 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).

- Weitere zur Haarfärbung bekannte und übliche Farbstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten sein können, sind unter anderem in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben.

- Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200 μm , insbesondere 3 bis 150 μm , besonders bevorzugt 10 bis 100 μm . Bevorzugt sind anorganische Pigmente. Die anorganischen Pigmente können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise hergestellt aus Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, gebranntem Terra di Siena oder Graphit. Bei den Pigmenten kann es sich um Weißpigmente wie z.B. Titandioxid oder Zinkoxid, um Schwarzpigmente wie z.B. Eisenoxidschwarz, Buntpigmente wie z.B. Ultramarin oder

- Eisenoxidrot, um Glanzpigmente, Metalleffekt-Pigmente, Perlglanzpigmente sowie um Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzpigmente handeln, wobei vorzugsweise mindestens ein Pigment ein farbiges, nicht-weißes Pigment ist. Geeignet sind
- 5 Metalloxide, -hydroxide und -oxidhydrate, Mischphasenpigmente, schwefelhaltige Silicate, Metallsulfide, komplexe Metallcyanide, Metallsulfate, -chromate und -molybdate sowie die Metalle selbst (Bronzepigmente). Geeignet sind insbesondere Titandioxid (CI 77891), schwarzes Eisenoxid (CI 77499), gelbes Eisenoxid (CI 77492), rotes und braunes Eisenoxid (CI 77491), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI 77289), Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI 77510), Carmine (Cochineal). Besonders bevorzugt sind Pigmente auf Mica- bzw. Glimmerbasis welche mit einem
- 10 Metalloxid oder einem Metalloxychlorid wie Titandioxid oder Wismutoxychlorid sowie gegebenenfalls weiteren farbgebenden Stoffen wie Eisenoxiden, Eisenblau, Ultramarine, Carmine etc. beschichtet sind und wobei die Farbe durch Variation der Schichtdicke bestimmt ist. Derartige Pigmente werden
- 20 beispielsweise unter den Handelsbezeichnung Rona[®], Colorona[®], Dichrona[®] und Timiron[®] von der Firma Merck, Deutschland vertrieben. Organische Pigmente sind z.B. die natürlichen Pigmente Sepia, Gummigutt, Knochenkohle, Kasseler Braun, Indigo, Chlorophyll und andere Pflanzenpigmente. Synthetische organische
- 25 Pigmente sind z.B. Azo-Pigmente, Anthrachinoide, Indigoide, Dioxazin-, Chinacridon-, Phtalocyanin-, Isoindolinon-, Perylen- und Perinon-, Metallkomplex-, Alkaliblaufarbstoffe und Diketopyrrolopyrrolpigmente.
- 30 Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%. Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind Silikonverbindungen sowie kationaktive Stoffe, die auf Grund von kationischen oder

kationisierbaren Gruppen, insbesondere primären, sekundären, tertiären oder quaternären Amingruppen eine Substantivität zu menschlichem Haar aufweisen. Geeignete kationaktive Stoffe sind ausgewählt aus kationischen Tensiden, betainischen, amphoteren

5 Tensiden, kationischen Polymeren, Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch derivatisierten Proteinen oder Proteinhydrolysaten und Betain.

Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Polydimethylsiloxan (INCI: 10 Dimethicon), α -Hydro- ω -hydroxypolyoxydimethylsilylen (INCI: Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (INCI: Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (INCI: Stearoxy-trimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (INCI: Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer 15 mit Hydroxyendgruppen (INCI: Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenendketten, (INCI: Laurylmethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (INCI: Dimethiconcopolyol Acetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit 20 Trimethylsilylendgruppen (INCI: Trimethylsilylamodimethicon). Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der 25 INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.

Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigelegt werden, z.B.

30 nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%. Auch Parfümöle in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%,

Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen Tenside wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkohole, Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten

- 5 Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%, außerdem Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%.

- 10 Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

Beispiele

- 15 **Beispiele 1 - 8: Haarbehandlung mit thermoplastischem Formgedächtnispolymer**

Die Formgedächtnispolymere wurden hergestellt aus je zwei verschiedenen Makrodiolen und Trimethylhexan-1,6-diisocyanat analog

- 20 Beispiel 1 der WO 99/42147. Die Zusammensetzungen zur Haarbehandlung wurden hergestellt aus jeweils 0,5 Gew% Multiblock Copolymer in einem geeignetem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch wie z.B. Wasser, Ethanol, Tetrahydrofuran, Chloroform oder Gemischen dieser Lösungsmittel, insbesondere
- 5 Tetrahydrofuran, Chloroform oder einem Wasser/Ethanol/THF Gemisch.

Makrodiol	1	2	3	4
PDX 1500 [Gew. %]	48			
PLGA 2000 [Gew. %]	52			
PCL 4000 [Gew. %]		60		
PCL 10000 [Gew. %]			50	60
PDL 2000 [Gew. %]		40		
PDL 3000 [Gew. %]			50	40
M _w Copolymer [g/mol]	79100	150000	130000	115000
T _{trans} [°C]	34	48	55	55
T' _{trans} [°C]	85	89	87	87

Makrodiol	5	6	7	8
PCL 10000 [Gew. %]	78	59	40	20
PDL 10000 [Gew. %]	22	41	60	80
M _w Copolymer [g/mol]	208000	357000	282000	300100
T _{trans} [°C]	55	54	55	54
T' _{trans} [°C]	91	91	93	94

Die Abkürzungen der Makrodirole bedeuten:

PDX: Poly(para-dioxanon)

5 PLGA: Poly(L-lactid-co-glycolid)

PCL: Poly(ϵ -caprolacton)

PDL: Poly(pentadecalacton)

Die Zahlenangaben bei den Bezeichnungen der Makrodirole stehen jeweils für das ungefähre Molekulargewicht der Makrodirole (± 100).

10

Auf eine glatte Haarsträhne wurden 7 g der Zusammensetzung aufgebracht. Die Strähne wurde auf einen Wickler gewickelt und getrocknet. Anschließend wurde auf ca. 95°C erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (etwa 25°C) wurde der Wickler entfernt. Die Locke (aufgeprägte permanente Form) hatte eine Länge von 4,5 cm.

15

Zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform (temporäre Form) wurde die gewellte Strähne auf ca. 55°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge gestreckt (16 cm) und auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei erneuter Erwärmung auf ca. 55°C zog sich die Locke spontan
5 zusammen auf eine Länge von 8 cm. Dies entspricht einem Wiederherstellungsgrad der aufgeprägten Frisurenform von ca. 70%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine Zusammensetzung, welche mindestens ein Formgedächtnispolymer enthält, auf das Haar aufgebracht wird, wobei das Formgedächtnispolymer
 - a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur T'_{trans} , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und
 - b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans} liegt, aufweist,
- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch physikalische Vernetzung der Formgedächtnispolymere fixiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung der Haare unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens T'_{trans} erfolgt und dass die anschließende Fixierung der Haarform durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} erfolgt.

3. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen T'_{trans} und T_{trans} erwärmt wird,
- das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
- die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert wird.

4. Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 programmierten Frisur (permanente

Form), wobei eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 3 oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird.

- 5 5. Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 programmierten Frisur (permanente Form) in eine neue permanente Form, wobei
- die Frisur auf eine Temperatur oberhalb T'_{trans} erwärmt wird,
 - 10 - in eine neue Form gebracht wird und
 - anschließend die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert wird.

- 15 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer einen Kristallinitätsgrad von 3 bis 80% aufweist und dass das Verhältnis der Elastizitätsmodule unterhalb und oberhalb von T_{trans} mindestens 20 beträgt.

- 20 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer ein Copolyester-urethan ist.

- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer das Reaktionsprodukt aus (a) zwei verschiedenen Macrodiolen, ausgewählt aus α, ω -Dihydroxypolyestern, α, ω -Dihydroxy-oligoestern, α, ω -Dihydroxypolylactonen und α, ω -Dihydroxy-oligolactonen und (b) mindestens einem Diisocyanat ist.

30

9. Kosmetische Zusammensetzung enthaltend in einer geeigneten kosmetischen Grundlage mindestens ein Formgedächtnispolymer, welches

- a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur T'_{trans} , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und
- 5 b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans} liegt, aufweist.

10 10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Formgedächtnispolymer zu 0,01 bis 25 Gew.% enthalten ist.

15 11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines Wirkstoffes enthalten sind, ausgewählt aus haarpflegenden Stoffen, haarfestigenden Stoffen und haarfärbenden Stoffen.

20 12. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-Aerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Non-Aerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses vorliegt.

25

13. Verwendung von physikalisch vernetzbaren Formgedächtnispolymeren zur Haarbehandlung, wobei die Formgedächtnispolymere

- 30 a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur T'_{trans} , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und

- b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans} liegt, aufweisen.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Formgedächtnispolymeren beschrieben. Hierbei
5 wird eine Zusammensetzung, welche ein Formgedächtnispolymer enthält, auf das Haar aufgebracht, das Haar wird in eine bestimmte (permanente) Form gebracht und anschließend wird die permanente Form durch physikalische Vernetzung der Formgedächtnispolymere fixiert. Die Formgedächtnispolymere weisen durch physikalische
10 Wechselwirkung vernetzbare harte Segmente mit einer ersten Übergangstemperatur T'_{trans} , die vorzugsweise mehr als 10°C oberhalb Raumtemperatur liegt, sowie weiche Segmente mit einer zweiten Übergangstemperatur T_{trans} , welche vorzugsweise um mindestens 10°C unterhalb von T'_{trans} liegt, auf. Zusätzlich zu
15 der permanenten Frisurenform kann eine zweite (temporäre) Form aufgeprägt werden. Weiterhin wird ein Verfahren beschrieben zur Wiederherstellung einer zuvor programmierten, permanenten Frisurenform, welche vorübergehend in eine temporäre Form umgeformt oder anderweitig deformiert wurde.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.